

Aq. coil-coating compsn. for metal substrates - contains polyester(s) with carboxyl and hydroxyl gps., opt. acrylate resin(s), amino resin(s) and wax(es)

Patent number: DE4036378
Publication date: 1992-05-21
Inventor: KLIER KONRAD DR (NL); STUEBBE WILFRIED (DE); KUNZE PETER (DE)
Applicant: BASF LACKE & FARBEN (DE)
Classification:
- **international:** B05D1/36; B05D5/02; B05D5/06; B05D7/16; C09D7/12; C09D133/04; C09D167/00
- **europaean:** B05D7/00N2E, C09D167/00
Application number: DE19904036378 19901115
Priority number(s): DE19904036378 19901115

Abstract of DE4036378

A coil-coating process for metal objects (I) is claimed, which involves applying and hardening an aq. coating compsn. contg. COOH gp.- and OH gp.-contg. polyester(s), etc. (II); compsn. (II) contains (A) 10-60 wt% polyester(s) with acid number 35-60 and OH number 40-200 (mg KOH/g), (B) 0-50 wt% acrylate resin(s), (C) 3-28 wt% amino resin(s) and (D) 0.1-7 wt% wax(es) as structure-generating additive (wt% w.r.t. coating material without water).

An aq. or water-thinnable coil-coating compsn. is provided which enables metal objects to be coated with layers 20-45 microns thick with a surface structure like that of spray paint; these coatings have good resistance to MEK etc., good ductility and good adhesion. The claims include coated metal objects obtd. by the above process, the use of such coated prods. for the prodn. of domestic equipment, and the use of wax (D) as structure-producing additive. (Dwg.0/0)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①0 DE 40 36 378 A 1

②1 Aktenzeichen: P 40 36 378.3
②2 Anmeldetag: 15. 11. 90
④3 Offenlegungstag: 21. 5. 92

⑤1 Int. Cl.⁵:
B 05 D 7/16
B 05 D 1/36
B 05 D 5/02
B 05 D 5/06
C 09 D 167/00
C 09 D 133/04
C 09 D 7/12
// (C09D 167/00,
133:04,161:20)C09D
5/02

DE 40 36 378 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 4400 Münster, DE

⑦2 Erfinder:
Klier, Konrad, Dr., Den Haag/'s-Gravenhage, NL;
Stübbe, Wilfried, 4402 Greven, DE; Kunze, Peter,
4406 Drensteinfurt, DE

⑤4 Verfahren zum Beschichten von metallischen Gegenständen im Bandlackierverfahren

⑤7 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Beschichten von metallischen Gegenständen im Bandlackierverfahren, bei dem ein wäßriges Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens einen carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyester, ggf. Acrylatharz und Aminoplastharz, aufgebracht und ausgehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein wäßriges Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das
A) 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines Polyesters mit einer Säurezahl von 35 bis 60 mgKOH/g und einer OH-Zahl von 40 bis 200 mgKOH/g,
B) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Acrylatharzes,
C) 3 bis 28 Gew.-% mindestens eines Aminoplastharzes und
D) 0,1 bis 7 Gew.-% mindestens eines Wachses als strukturerzeugendes Additiv
enthält, wobei alle Gew.-%-Angaben auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne den Wasseranteil bezogen sind.

DE 40 36 378 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von metallischen Gegenständen im Bandlackierverfahren, bei dem ein wäßriges Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens einen carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyester, ggf. Acrylatharz sowie Aminoplastharz, aufgebracht und ausgehärtet wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem die nach diesem Verfahren beschichteten metallischen Gegenstände sowie deren Verwendung zur Herstellung von Haushaltsgeräten.

Es ist bekannt, zur Beschichtung von Metallbändern wäßrige Beschichtungsmittel auf der Basis von Polyestern und Aminoplastharzen einzusetzen. Die nach dem Coil-Coating-Verfahren gehärteten Beschichtungen besitzen befriedigende bis gute mechanische Verformbarkeitseigenschaften. Derartige wäßrige Beschichtungsmittel sind beispielsweise in den folgenden Schriften beschrieben: DE-PS 22 25 646, DE-OS 32 13 160, US-PS 38 96 098, US-PS 42 38 573, EP-A-2 45 725, US-PS 37 92 112, US-PS 41 02 869, DE-PS 25 23 878, EP-B-49 868, EP-B-54 216, EP-B-60 505, US-PS 40 88 619 und US-PS 39 57 709.

Nachteilig ist jedoch, daß in allen Fällen die resultierenden Beschichtungen die für das Coil-Coating-Verfahren typischen, sehr glatten Oberflächen aufweisen. Dies ist besonders dann von Nachteil, wenn die Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Metallbändern verwendet werden sollen, die anschließend während der Konstruktionsphasen mit Metallblechen bzw. Geräteteilen kombiniert werden, welche im Spritzverfahren lackiert worden sind. Durch das Spritzverfahren wird in der Regel eine leicht unruhige, wellige Oberfläche erzeugt. Die Oberflächen von Geräteteilen, die im Pulversprühverfahren beschichtet werden, weisen ebenfalls eine mehr oder weniger ausgeprägte Oberflächenstruktur auf.

Bei konstruktionsbedingten Kombinationen von Blechen, die nach konventionellen Methoden beschichtet worden sind, fällt das Fehlen der strukturierten Oberfläche bei den bandbeschichteten Blechen besonders auf.

Eine strukturierte Oberfläche ist in der Regel unempfindlicher gegenüber Schmutz- und Glanzflecken, gegenüber kleinen Kratzern usw., so daß in vielen Fällen, z. B. bei Haushaltsgeräten, strukturierte Oberflächen bevorzugt werden.

Aus der EP-B-2 15 223 ist ein Verfahren zum Beschichten im Bandlackierverfahren bekannt, bei dem eine narbenartige Oberflächenstruktur dadurch erzeugt wird, daß der Grundierung oder dem Decklack 0,5 bis 7 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht des Harzes, einer in dem Lösungs- oder Dispergiermittel suspendierten oder emulgierten organischen Störsubstanz, deren Teilchen- oder Tröpfchengrößen zwischen 3 und 60 µm liegen, die bei der Verarbeitungstemperatur schmilzt und deren Oberflächenspannung sich von derjenigen des Harzes unterscheidet, zugesetzt werden. Bevorzugt verwendet man als Zusatzstoff ein Wachs, wie z. B. modifizierte oder unmodifizierte Polyethylenwachse, Polypropylenwachse und Polyamidwachse. Die Struktur ist dabei um so ausgeprägter, je höher der Anteil der Störsubstanz in dem Beschichtungsmittel ist.

Nachteilig ist jedoch, daß die in dem Verfahren der EP-B-2 15 223 eingesetzten Beschichtungsmittel organisch gelöst und damit wenig umweltfreundlich sind.

Weiterhin ist aus der EP-A-2 88 964 ein Verfahren zum Beschichten im Bandlackierverfahren bekannt, bei dem die resultierenden Beschichtungen ebenfalls eine narbenartige Oberflächenstruktur aufweisen. Dies wird dadurch erreicht, daß die Grundierung 0,01 bis 0,05 Gew.% eines Polyethylenwachses mit einem Erweichungspunkt zwischen 100 und 120°C, vorzugsweise 100 bis 110°C, und einer Korngrößenverteilung von 5 bis 35 µm, vorzugsweise 5 bis 25 µm, ggf. in Kombination mit 0,01 bis 5 Gew.% eines Tallölkalydharzadditives und ggf. in Kombination mit einem Verlaufsmittel enthält. Bei diesem Verfahren werden aber wiederum konventionelle, d. h. organisch gelöste, Beschichtungsmittel eingesetzt.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Gegenständen im Bandlackierverfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem bei den üblichen Schichtdicken, bevorzugt 20 bis 45 µm, spritzstrukturähnliche Oberflächen erzielt werden. Die resultierenden Beschichtungen sollten außerdem eine gute Chemikalienbeständigkeit, beispielsweise gegenüber Methylethylketon, eine gute Verformbarkeit und eine gute Haftung aufweisen. Vor allem aber sollten diese Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen bei Einsatz wäßriger oder wasserverdünnbarer Beschichtungsmittel erzielt werden.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zum Beschichten von metallischen Gegenständen im Bandlackierverfahren gelöst, bei dem ein wäßriges Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens einen carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyester, ggf. Acrylatharz und Aminoplastharz, aufgebracht und ausgehärtet wird.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß ein wäßriges Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das

- A) 10 bis 60 Gew.% mindestens eines Polyesters mit einer Säurezahl von 35 bis 60 mgKOH/g und einer OH-Zahl von 40 bis 200 mgKOH/g,
- B) 0 bis 50 Gew.% mindestens eines Acrylatharzes,
- C) 3 bis 28 Gew.% mindestens eines Aminoplastharzes und
- D) 0,1 bis 7 Gew.% mindestens eines Wachses als strukturerzeugendes Additiv

enthält, wobei alle Gew.-%-Angaben auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne den Wasseranteil bezogen sind.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem die nach diesem Verfahren beschichteten metallischen Gegenstände sowie deren Verwendung zur Herstellung von Haushaltsgeräten.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren spritzstrukturähnliche Oberflächen erzielt werden. Außerdem zeichnen sich die resultierenden Beschichtungen durch eine gute Chemikalienbeständigkeit, eine gute Haftung und eine gute Verformbarkeit aus. Dabei ist das Verfahren durch den Einsatz wäßriger Beschichtungsmittel umweltfreundlich.

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Bestandteile der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungsmittel näher erläutert.

Als Komponente A enthalten die Beschichtungsmittel mindestens einen carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyester. Geeignete Polyester weisen Säurezahlen zwischen 35 und 60 mgKOH/g, bevorzugt zwischen 40 und 50 mgKOH/g, sowie OH-Zahlen von 40 bis 200 mgKOH/g, bevorzugt von 60 bis 150 mgKOH/g, auf. Die zahlenmittleren Molekulargewichte der Polyester liegen üblicherweise zwischen 3000 und 20 000, bevorzugt zwischen 5000 und 10 000, jeweils gemessen mit GPC gegen Polystyrol als Eichsubstanz.

Unter dem Begriff carboxyl- und hydroxylgruppenhaltiger Polyester werden jeweils auch die sogenannten acrylmodifizierten Polyester verstanden.

Die Polyesterkomponente A (Polyester und/oder acrylmodifizierte Polyester) wird in den Beschichtungsmitteln üblicherweise in einer Menge von 10 bis 60 Gew.%, bevorzugt von 40 bis 55 Gew.%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne den Wasseranteil, eingesetzt.

Die Polyester sind herstellbar aus zwei- oder mehrwertigen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen, gesättigten Di-, Tri- oder Polyolen, ggf. zusammen mit Monoolen sowie gesättigten aliphatischen und/oder gesättigten cycloaliphatischen und/oder aromatischen Di- und/oder Polycarbonsäuren, insbesondere aromatischen Carbonsäuren. Die Herstellung erfolgt nach den üblichen Methoden (vgl. z. B. Dr.P.Olding, Ph.D.B.A. & G.Hayward C.Chem., MRSC, Resins for Surface Coatings, Volume III, veröffentlicht von SITA Technology, 203 Gardener House, Broomhill Road, London SW18 4JQ, England 1987).

Beispiele für geeignete Alkohole sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propan-diol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Ethyl-1,6-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, 1,4-Dimethylcyclohexan, Glycerin, Trimethylethan, Trimethylolpropan, Dimethylolpropionsäure, Pentaerythrit, Veretherungsprodukte von Diolen und Polyolen, z. B. Di- und Tri-Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Neopentylglykolester von Hydroxipivalinsäure. Bevorzugt sind Diole bzw. Triole mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiole, 2,2-Dimethyl-1,3-propan-diol, 2-Methyl-2-propyl-1,3-propan-diol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylethan und Trimethylolpropan.

Beispiele für geeignete Carbonsäuren bzw. deren Derivate sind (cyclo-)aliphatische Dicarbonsäuren, wie z. B. Adipinsäure, Acelainsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure und aromatische Carbonsäuren, wie z. B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure und Pyromellithsäure. Gut geeignet sind (cyclo-)aliphatische oder aromatische Di- oder Tricarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, z. B. Adipinsäure, Acelainsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure und/oder Trimellithsäure.

Als Komponente A eingesetzt werden außerdem acrylmodifizierte Polyester, ggf. auch in Kombination mit den gerade beschriebenen Polyestern. Diese acrylmodifizierten Polyester sind nach mehreren Methoden herstellbar. So können beispielsweise bei der Herstellung der Polyester Acryl- und/oder Methacrylsäure sowie Hydroxialkylacrylate und -methacrylate als Säure- bzw. Alkoholkomponente mitverwendet werden. Bevorzugt werden die acrylmodifizierten Polyester durch Acylierung von gesättigten und ungesättigten Polyestern hergestellt.

Beispielsweise können zunächst hydroxylgruppenhaltige Polyester mit (Meth)Acrylsäure umgesetzt werden und dann in Gegenwart weiterer ungesättigter Monomere polymerisiert werden. Ebenso können ungesättigte Polyester, z. B. hergestellt durch Verwendung von Malein- und Fumarsäure beim Aufbau der Polyester, zusammen mit Acrylmonomeren polymerisiert werden.

Besonders bevorzugt werden als Komponente A die im Handel unter den Markennamen Uradil® S 3971, Uradil® 3563A8-80 und Uradil® 3563 G7-G3-80 der Firma DSM Kunstharze GmbH erhältlichen Produkte eingesetzt.

Bei der Auswahl der Polyester sind ferner auch die Anforderungen an die resultierende Beschichtung hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften zu berücksichtigen. Dies ist aber dem Fachmann bekannt und muß daher hier nicht näher erläutert werden.

Als Komponente B enthalten die Beschichtungsmittel 0 bis 50 Gew.%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne den Wasseranteil, mindestens eines Acrylatcopolymerisats. Die als Komponente B eingesetzten Acrylatcopolymerisate weisen üblicherweise eine Säurezahl von 20 bis 150 mgKOH/g, bevorzugt von 30 bis 80 mgKOH/g, und eine OH-Zahl von 0 bis 450 mgKOH/g, bevorzugt von 60 bis 250 mgKOH/g, auf.

Die Copolymerisate sind bevorzugt im wesentlichen lösemittelfrei und werden im allgemeinen durch radikalische Lösungspolymerisation unter Abdestillieren des Lösungsmittels oder durch eine Masse-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation, ggf. in Gegenwart von Polymerisationsreglern, hergestellt. Diese Verfahren sind aber allgemein bekannt und müssen daher nicht näher erläutert werden.

Das Acrylatcopolymerisat ist herstellbar unter Verwendung von Alkylestern α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere den Alkylestern der Acryl- und Methacrylsäure, Hydroxialkylestern α,β -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere den Hydroxialkylestern der Acryl- und Methacrylsäure, Vinylaromaten und carboxylgruppenhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Als Monomere sind daher beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Hydroxiethyl(meth)acrylat, Hydroxipropyl(meth)acrylat, Hydroxibutyl(meth)acrylat sowie die entsprechenden Hydroxialkylester der Croton-, Isocroton-, Itacon-, Malein-, Malein- und Fumarsäure, Styrol, Vinyltoluol, α -Methylstyrol, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure sowie α,β -ungesättigte Dicarbonsäurehalbester wie z. B. Malein- oder Fumarsäure-monoethylester geeignet.

Durch die Auswahl der Monomerzusammensetzung der Komponente B sind wiederum die technischen Eigenschaften der resultierenden Beschichtung steuerbar, wie dies dem Fachmann geläufig ist.

Als Komponente C zum Vernetzen der in den Komponenten A und B vorhandenen Carboxyl- und Hydroxylgruppen enthalten die Beschichtungsmittel mindestens ein Aminoplastharz. Die Komponente C wird in den Beschichtungsmitteln üblicherweise in einer Menge von 3 bis 28 Gew.%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne den Wasseranteil, eingesetzt.

Als Komponente C geeignet sind teilweise oder voll veretherte methylierte Melamin-, Benzoguanamin- und/oder Harnstoffharze, die mit niedrigeren $C_1 - C_6$ -Alkoholen, bevorzugt Methanol, verethert sind. Es können Aminoplastharze mit verschiedenen Molekulargewichten und unterschiedlicher Reaktivität verwendet werden. Solche Aminoplastharze sind bekannt und beispielsweise unter den Bezeichnungen Cymel® 301, Cymel® 303, Cymel® 350, Cymel® 370, Cymel® 373 der Firma Cyanamid, Resimene® 745 oder 735 der Firma Monsanto, Maprenal® MF900 der Firma Hoechst AG und Luwipal® LR 8577 der Firma BASF AG im Handel erhältlich. Bevorzugt werden Hexamethoximethylmelaminharze eingesetzt.

Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften ist es manchmal erforderlich, das reaktive Vernetzungsharz C mit den Komponenten A und/oder B durch Einwirken von erhöhten Temperaturen zu präkondensieren. Diese Vorreaktion darf jedoch nicht so weit geführt werden, daß das Bindemittel sich nicht mehr im gewünschten Ausmaß lösen läßt.

Wie dem Fachmann außerdem bekannt ist, werden die Härte- und Elastizitätseigenschaften der resultierenden Beschichtungen auch durch die Vernetzungsdichte, d. h. das Mengenverhältnis der Komponente C zu den Komponenten A und B bestimmt. Üblicherweise liegt das Mengenverhältnis C : (A + B) zwischen 40 : 60 und 10 : 90, bevorzugt zwischen 25 : 75 und 10 : 90.

Zur Erzeugung von strukturierten Oberflächen ist es erfindungswesentlich, daß die Beschichtungsmittel mindestens ein Wachs als strukturerzeugendes Additiv (Komponente D) enthalten.

Die Komponente D wird üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 7 Gew.%, bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gew.%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne den Wasseranteil, eingesetzt.

Die zur Erzeugung einer strukturierten Oberfläche erforderliche Einsatzmenge hängt ebenso wie die Oberflächenstruktur an sich von mehreren Faktoren ab. So ist sowohl im Falle der Ein- als auch der Zweischichtlackierungen die Oberflächenstruktur um so ausgeprägter, je geringer die Menge an in den Beschichtungsmaterialien eingesetztem Verlaufsmittel ist. Weiterhin ist die Oberflächenstruktur noch über die Auswahl der eingesetzten Bindemittel (Polyester) und Vernetzer (Triazinharz) steuerbar. Schließlich hat auch der jeweilige Untergrund (insbesondere dessen Oberflächenspannung) einen Einfluß auf die zu erzielende Oberflächenstruktur.

Als Komponente D geeignet sind beispielsweise modifizierte oder unmodifizierte Polyethylenwachse, Polypropylenwachse und/oder Polyamidwachse, im allgemeinen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 300 und 10 000, bevorzugt zwischen 500 und 5000. Bevorzugt werden Wachse mit einem Schmelzpunkt zwischen 100 und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 110 und 170°C, eingesetzt.

Polyethylenwachse und Polypropylenwachse sind entweder Polyethylen- oder Polypropylenhomopolymere oder Polyethylen- oder Polypropylen-copolymere mit im allgemeinen 0,5 bis 40 Gew.% Comonomereinheiten, die sich von gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren oder deren Amiden herleiten. Beispiele solcher Comonomereinheiten sind die Reste von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylamid, Stearinsäure oder Stearinsäureamid.

Die Wachse können auch in Form handelsüblicher Dispersionen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Polyethylenbisstearylamidwachs, Polyethylenwachse und Polypropylenwachse eingesetzt.

Zur Unterstützung der Wasserverdünnbarkeit, zur Verlaufsförderung und zur leichteren Handhabbarkeit der Harze können die Beschichtungsmittel ggf. organische Lösungsmittel (Komponente E) enthalten, die entweder schon beim Herstellen oder Lösen der Harze zugegeben oder bei der Herstellung des Beschichtungsmittels noch nachträglich zugesetzt werden. Aus Gründen des Umweltschutzes ist die Verwendung von möglichst wenig organischen Lösungsmitteln anzustreben. Üblicherweise werden die organischen Lösungsmittel in einer Menge von 0 bis 20 Gew.%, aus Gesichtspunkten des Umweltschutzes bevorzugt von 0 bis 10 Gew.%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne den Wasseranteil, eingesetzt. Der Wassergehalt der Beschichtungsmittel beträgt üblicherweise zwischen 20 und 60 Gew.%, bevorzugt zwischen 30 und 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht (d. h. einschließlich Wasser) des Beschichtungsmittels.

Zur Senkung der Viskosität werden mit Wasser unbegrenzt mischbare Lösungsmittel verwendet, wie z. B. Methanol, Isopropanol oder die Halbether von Glykolen, wie z. B. Ethylenglykolmonobutylether, oder auch Ketoalkohole wie z. B. Diacetonalkohol.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel können außerdem übliche Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten (Komponente F), bevorzugt in einer Menge von 5 bis 35 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Wasseranteil. Als Pigmente kommen beispielsweise Titandioxid oder anorganische Buntpigmente, wie Chrom-, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxidpigmente, sowie metallisierende Pigmente, wie Aluminiumbronze, in Frage. Als Füllstoffe sind beispielsweise Glimmer, Talkum, Kaolin, Kreide, Bariumsulfat, Silikate, Kieselsäure u. a. geeignet.

Weiterhin können die Beschichtungsmittel noch übliche Hilfs- und Zusatzstoffe (Komponente G) in üblichen Mengen, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne den Wasseranteil, enthalten.

Als Beispiele für übliche Hilfs- und Zusatzstoffe sind Härtungskatalysatoren, Verlaufsmittel, Stabilisatoren, Emulgatoren und Haftvermittler zu nennen. Als Katalysatoren werden z. B. übliche Säurekatalysatoren oder übliche zinnorganische und zinkorganische Katalysatoren eingesetzt, z. B. para-Toluolsulfonsäure, Dibutylzinn-dilaurat, Dodecylbenzolsulfonsäure, Dinonylnaphthalindisulfonsäure, Phosphorsäure und Phosphorsäurederivate.

Die Herstellung der Beschichtungsmittel aus den angegebenen Komponenten erfolgt nach den an sich bekannten Methoden durch Neutralisation der Komponenten A bzw. B mit Basen und Verdünnen mit destilliertem oder entionisiertem Wasser. Es ist dabei darauf zu achten, daß die Verdünnung auf einen niedrigeren Festkörper allmählich erfolgt, damit nicht auflösbare Koagulate oder Fällungserscheinungen vermieden werden. Die zur Neutralisation des erfindungsgemäßen Überzugsmittels geeigneten Basen sind solche, die auch gemäß dem Stand der Technik auf diesem Gebiet eingesetzt werden, z. B. Ammoniak, primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylamine wie Diethylamin, Triethylamin, Morpholin, ebenso wie Alkanolamine wie Diisopropanolamin, Dimethylaminoethanol, Dimethylamino-2-methylpropanol, quarternäre Ammoniumhydroxide oder eventuell auch geringe Mengen Alkylpolyamine wie Ethylendiamin oder Diethylentriamin. Die Auswahl des Amin-Neutralisationsmittels beeinflußt die Stabilität der wäßrigen Dispersion und muß dementsprechend geprüft werden. Bevorzugt werden Stickstoffbasen, die beim Einbrennen leicht verflüchtigen, so daß die saure Katalyse den Vernetzungsprozeß beschleunigen kann. Die obere Grenze der zugesetzten Aminmenge ergibt sich aus dem 100%igen Neutralisationsgrad der vorhandenen Carboxylgruppen. Die untere Grenze ist durch die Stabilität der hergestellten Lösung gegeben. Vorzugsweise wird die Base in stöchiometrischem Unterschub, berechnet auf die Carboxylfunktion des Reaktionsproduktes, verwendet, da bei zu hohen Aminmengen das Amin nur eine Lösemittelwirkung hat. Der Neutralisationsgrad liegt erfahrungsgemäß zwischen 40 und 100%. Der pH-Wert des neutralisierten Überzugsmittels soll etwa 6,5 bis 9,9, bevorzugt 7,0 bis 8,0, betragen.

Die Einarbeitung der Pigmente erfolgt ebenfalls durch bekannte Methoden, insbesondere durch Anreiben der Pigmente und der Füllstoffe mit einem Teil des Polyesters und anschließendes Vermischen mit dem Rest des Polyesters bzw. Acrylatharzes, dem Vernetzungsmittel und ggf. weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

Die Einarbeitung des Wachses erfolgt ebenfalls nach bekannten Methoden. So werden die Wachse bevorzugt als Dispersion in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z. B. Xylol, ggf. zusammen mit einem geeigneten Harz, z. B. Polyester, eingearbeitet, wie dies beispielsweise in der DE-OS 37 14 076 beschrieben ist.

Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, das Wachs in Form einer Dispersion einzusetzen, die unter Verwendung eines oder mehrerer Füllstoffe (Komponente d₂) und eines oder mehrerer Wachse (Komponente d₁) hergestellt worden ist.

Beispiele für die Wachskomponente d₁ sind die bereits aufgeführten Verbindungen.

Die als Komponente d₂ eingesetzten Füllstoffe weisen bevorzugt eine BET-Oberfläche von $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$, ganz besonders bevorzugt eine BET-Oberfläche von $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$, auf. Die mittlere Teilchengröße dieser Füllstoffe sollte möglichst $\leq 15 \mu\text{m}$, bevorzugt $\leq 10 \mu\text{m}$, sein. Das mittlere Schüttgewicht dieser Partikel sollte vorzugsweise $\leq 120 \text{ g/l}$ sein.

Beispiele für als Komponente d₂ geeignete Verbindungen sind verschiedene Kieselsäuren, bevorzugt pyroogene Kieselsäure, verschiedene Silikate, wie z. B. Aluminium-, Magnesium- und Magnesium-/Aluminiumsilikate, Talkum, Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat, Calciumsulfat und Pigmente wie z. B. Titandioxid, jeweils bevorzugt mit den oben angegebenen Parametern. Selbstverständlich können aber auch feste organische Verbindungen wie beispielsweise hochmolekulare Polyethylen-, Polyacrylat-, Polyamid-, Polypropylen- und Polyharnstoffpulver eingesetzt werden, die aber an sich keine strukturerzeugende Wirkung haben.

Als Lösungsmittel (Komponente d₃) eignen sich alle Lösungsmittel, in denen die Komponente d₁ eine gut ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zeigt, d. h. in denen die Komponente d₁ bei Raumtemperatur praktisch unlöslich ist (Löslichkeit bevorzugt $< 0,1 \text{ g/l}$), bei Siedetemperatur des Lösungsmittels aber sehr gut bis unbegrenzt löslich ist (bevorzugte Löslichkeit $> 50 \text{ g/l}$, besonders bevorzugt unbegrenzte Löslichkeit).

Beispiele für geeignete Lösungsmittel im Fall von Polyolefin- und Polyamidwachsen sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Xylol, Toluol, Solventnaphta®, verschiedene Shellsol® und Solvesso®-Typen sowie Deasol®, Testbenzine und Propylencarbonat.

Die Herstellung der als strukturgebendes Additiv eingesetzten Dispersion erfolgt dadurch, daß zunächst die Komponenten d₁, d₂ und d₃ unter Rühren erwärmt werden, so daß die Komponente d₁ in dem Lösungsmittel d₃ zumindest teilweise gelöst wird. Die Temperatur der Mischung ist dabei bevorzugt gleich der Siedetemperatur des Lösungsmittels d₃ unter den herrschenden Bedingungen. Die so erhaltene Mischung mit den suspendierten Füllstoffen d₂ und dem gelösten Wachs bzw. Silikon bzw. Acrylatcopolymerisat (Komponente d₁) wird dann langsam abkühlen gelassen, wobei sich — bedingt durch die mit sinkender Temperatur abnehmende Löslichkeit — die Komponente d₁ wieder abscheidet.

Die Menge des bei der Herstellung der Dispersion eingesetzten Lösungsmittels kann innerhalb weiter Bereiche variiert werden und liegt im allgemeinen zwischen 95 und 40 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten d₁ bis d₃.

Bei der Auswahl der zur Herstellung der Dispersion eingesetzten Mengen der Komponenten d₁ und d₂ ist noch zu berücksichtigen, daß das Verhältnis der Menge der Komponente d₁ zu der Menge der Komponente d₂ einen Einfluß auf die Oberflächenstruktur der unter Verwendung dieser Dispersionen hergestellten Beschichtungen hat. Und zwar ist die Struktur der resultierenden Beschichtungen bei gleicher Wachsmenge bzw. allgemein bei gleicher Menge der Komponente d₁ um so gröber und rauer, je geringer die Menge an eingesetztem Füllstoff ist. Weiterhin ist die Oberflächenstruktur der resultierenden Beschichtung um so ausgeprägter, je höher die Gesamtmenge der Komponenten d₁ und d₂ ist.

Zur Herstellung der Dispersionen werden die Komponenten d₁ und d₂ in solchen Mengen eingesetzt, daß das Gewichtsverhältnis der Komponente d₁ zu der Komponente d₂ zwischen 8,5 : 1,5 und 2,5 : 7,5, bevorzugt zwischen 7,0 : 3,0 und 4,0 : 6,0, liegt.

Die strukturgebende Dispersion wiederum wird den Beschichtungsmitteln in einer solchen Menge zugesetzt, daß die Komponente d₁ (Wachs) in den obengenannten Mengen in dem Beschichtungsmittel enthalten ist.

Die Einarbeitung der strukturgebenden Dispersion in die Beschichtungsmittel kann nach verschiedenen

Methoden erfolgen, wobei auch die Art der Einarbeitung einen Einfluß auf die Oberflächenbeschaffenheit der resultierenden Beschichtung hat.

So besteht die Möglichkeit, zunächst die Bindemittel im Lösemittel oder Lösemittelgemisch zu lösen und die weiteren Bestandteile wie Pigmente, Füllstoffe, Additive usw. in Lösung zuzugeben bzw. im Falle der unlöslichen Bestandteile mit den in der Lackindustrie üblichen Mahlaggregaten zu dispergieren. Die strukturgebende Dispersion wird dann nach dem Dispergieren unter Rühren zugefügt.

Eine weitere und besonders bevorzugte Möglichkeit der Einarbeitung besteht darin, die Dispersion zusammen mit den unlöslichen Bestandteilen unter Verwendung der in der Lackindustrie üblichen Mahlaggregate in der Bindemittellösung zu dispergieren und anschließend die übrigen Bestandteile unter Rühren zuzufügen.

Schließlich besteht noch die ebenfalls gegenüber dem ersten Verfahren bevorzugte Verfahrensweise, die einzelnen Bestandteile der Dispersion, nämlich die Komponenten d_1 und d_2 unter Verwendung der in der Lackindustrie üblichen Mahlaggregate in dem Lösungsmittel zu dispergieren, diese Dispersion unter Rühren zu erwärmen, so daß die Komponente d_1 in Lösung geht und danach die Dispersion langsam auf Raumtemperatur abzukühlen. Danach erfolgt die Einarbeitung der so erhaltenen Dispersion wie unter Methode 1 beschrieben.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die obenbeschriebenen Beschichtungsmittel mittels des Bandlackierverfahrens appliziert. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt eine ein- oder zweischichtige Verarbeitung, d. h. es kann entweder nur eine Schicht aufgebracht werden oder die Beschichtung setzt sich aus einer Grundierung und einem Decklack zusammen, die jeweils alle nach dem Bandlackierverfahren appliziert werden.

Bevorzugt werden die Beschichtungen in Form einer Einschlackierung aufgebracht, wobei die Trockenfilmschichtdicke dieser Einschlackierung im allgemeinen mindestens 10 μm , bevorzugt 15 bis 25 μm , beträgt.

Im Falle einer Zweischichtlackierung können sowohl die Grundierung als auch der Decklack aus den oben beschriebenen Beschichtungsmitteln bestehen. Bevorzugt werden aber die beschriebenen Beschichtungsmittel als Decklack eingesetzt. Die Trockenfilmschichtdicken betragen im Falle der Zweischichtlackierung im allgemeinen mindestens 5 μm , bevorzugt 6 bis 12 μm , für die Grundierung und mindestens 10 μm , bevorzugt 15 bis 25 μm , für den Decklack.

Das Bandlackierverfahren ist an sich bekannt (vgl. z. B. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band VII, Verarbeitung von Lacken und Beschichtungsmaterialien, Verlag W.A.Colomb in der Heenemann Verlagsgesellschaft mbH, Berlin und Oberschwandorf, 1979) und braucht daher hier nicht näher erläutert zu werden. Die Aushärtung der Beschichtungsmittel erfolgt gewöhnlich bei Objekttemperaturen von 200 bis 260°C nach einem in der Bandbeschichtung üblichen Verfahren, wobei Einbrennzeiten bei der Bandbeschichtung von 25 bis 70 Sekunden gewählt werden.

Beispiele für die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens beschichteten metallischen Gegenstände sind Metallbleche und Metallbänder aus verschiedenen Eisenlegierungen, Schwarzblech, Weißblech und Aluminium, die ggf. noch mit einer Passivierungsschicht auf Basis verschiedener Chrom-, Nickel- und Zinkverbindungen versehen sind. Bevorzugt werden phosphatierte und chromatierte Stahlbleche eingesetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet für die Beschichtung von Haushaltsgeräten, wie z. B. Kühlschränken, Tiefkühltruhen, Gefrierschränken, Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen, Trocknern, Mikrowellenherden, Gas- und Elektroherden etc., weiterhin für die Beschichtung von Regalen, Trennwänden und anderen Materialien mit einer hohen Beschichtungsstärke.

Im folgenden wird die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Beispiel 1

Es wurde ein Beschichtungsmittel 1 hergestellt, indem 17,7 Teile einer handelsüblichen 80%igen Lösung in Butylglykol eines carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesters mit einer Säurezahl von 40 mgKOH/g und einer OH-Zahl von 139 mgKOH/g (Handelsprodukt Uradil® S 3563 A8-80 der Firma DSM Kunstharze GmbH), dessen Carboxylgruppen zu 100% mit Dimethylethanolamin neutralisiert sind, 11,7 Teile Titandioxid vom Rutiltyp und 0,1 Teile amorphe Kieselsäure mit Hilfe einer Sandmühle auf eine Hegman-Feinheit von ca. 10 μm gemahlen werden. Anschließend werden unter Rühren 15,5 Teile der oben beschriebenen Polyesterharzlösung (Uradil® S 3563 A8-80 der Firma DSM Kunstharze GmbH), 6,7 Teile eines handelsüblichen, wasserlöslichen, monomeren Hexamethoximethylmelaminharzes und 1,6 Teile einer handelsüblichen Wachsdispersion mit einem Festkörpergehalt von 50%, enthaltend Xylol als Lösungsmittel, ein Polyesterharz und ein Wachs mit einem Schmelzpunkt von 140 bis 160°C (Handelsprodukt Luba-print 767G der Firma L.P.Bader & Co.) hinzugefügt und so lange gerührt, bis eine homogene Dispersion entsteht. Das erhaltene Beschichtungsmittel 1 wird mit 46,7 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt. Die Zusammensetzung des Beschichtungsmittels 1 ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das so erhaltene Beschichtungsmittel 1 wird einschichtig mittels des Bandlackierverfahrens auf phosphatisiertes Stahlblech (Bonder 901) in einer Trockenfilmschichtdicke von $20 \pm 10 \mu\text{m}$ appliziert und 48 s im Drehtellerofen bis zum Erreichen einer Objekttemperatur von 220°C ausgehärtet.

Beispiele 2 bis 7

Es wurden analog Beispiel 1 die Beschichtungsmittel 2 bis 7 hergestellt, die sich vom Beschichtungsmittel 1 des Beispiels 1 durch ein anderes Bindemittel: Vernetzer-Verhältnis und durch die Menge der Wachsdispersion unterscheiden. Die Zusammensetzung der Beschichtungsmittel 1 bis 7 ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Applikation, Aushärtung und Prüfung der resultierenden Beschichtung erfolgte ebenfalls analog Beispiel

1. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Außerdem zeigten die Beschichtungen der Beispiele 5 bis 7, daß mit steigendem Melaminharz-Anteil und sinkendem Polyesterharz-Anteil sich die Ergebnisse im Salzsprühtest (DIN 50 017) und Feuchtraumklima-Test (DIN 53 168) verschlechtern.

Vergleichsbeispiele 1 und 2

Es wurden analog Beispiel 1 die Beschichtungsmittel V1 und V2 hergestellt, die sich vom Beschichtungsmittel 1 des Beispiels 1 nur durch ein anderes Bindemittel: Vernetzer-Verhältnis und durch die Menge der Wachsdispersion unterscheiden. Die Zusammensetzung der Beschichtungsmittel V1 und V2 ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Applikation, Aushärtung und Prüfung der resultierenden Beschichtung erfolgte ebenfalls analog Beispiel 1. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiel 8

Es wurde ein Beschichtungsmittel 8 hergestellt, indem 17,29 Teile einer handelsüblichen 83%igen Lösung in Butylglykol eines carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesters mit einer Säurezahl von 41 mgKOH/g und einer OH-Zahl von 130 mgKOH/g (Handelsprodukt Uradil® S 3971 der Firma DSM Kunstharze GmbH) mit 1,1 Teilen Dimethylethanol neutralisiert werden. Die Lösung wird dann mit 17,17 Teilen Titandioxid vom Rutil-Typ, 0,11 Teilen amorpher Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 m²/g und 16,42 Teilen entionisiertem Wasser versetzt und auf eine Hegman-Feinheit von 10 µm vermahlen. Dann werden unter Rühren 15,16 Teile der oben beschriebenen Polyesterharzlösung (Uradil® S 3971 der Firma DSM Kunstharze GmbH), 0,96 Teile Dimethylethanolamin und 4,5 Teile eines handelsüblichen Hexamethoximethylmelaminharzes unter Rühren zugefügt und homogenisiert. Anschließend werden noch 0,86 Teile eines handelsüblichen Polyethylenbisstearylamidwachses mit einem Schmelzpunkt von 140 bis 145°C und einer Teilchengröße von 8 µm eingearbeitet. Die erhaltene Mischung wird anschließend mit 26,43 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt.

Das so erhaltene Beschichtungsmittel 8 wird auf Stahlbleche (Bonder 901) mit einer Trockenfilmschichtdicke von 17 µm nach dem Coil-Coating-Verfahren appliziert und 48 Sekunden bei einer Objekttemperatur von 220°C getrocknet. Anschließend wird ebenfalls nach dem Coil-Coating-Verfahren ein Decklack mit einer Trockenfilmschichtdicke von 19 µm appliziert und 62 Sekunden bei 235°C Objekttemperatur getrocknet. Die so erhaltene Beschichtung zeigt eine gut strukturierte Oberfläche mit Löchern, eine Buchholzhärte von 80, eine Bleistifthärte B und einen T-Bend-Wert von T 1,5.

Der eingesetzte Decklack wurde folgendermaßen hergestellt:

Zur Herstellung des Decklacks werden zunächst nach den üblichen Methoden (vgl. z. B. Dr. p. Olding, ph. D.B.A. & G. Hayward C. Chem., MRSC, Resins for Surface Coatings, Volume III, veröffentlicht von SITA Technology, 203 Gardiner House, Broomhill Road, London SW 184 JQ, England 1987) folgende Polyester hergestellt:

Polyester I	Gew.-Teile	
Terephthalsäure	30	40
Isophthalsäure	26	
Adipinsäure	6	
Trimellitsäure	2	
Ethylenglykol	5	45
Hexandiol-(1,6)	11	
2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3)	20	

Säurezahl ≤ 10 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 5.500 g/mol (GPC), Festkörper 60% in Solvesso® 150: Butylglykol 4 : 1.

Polyester II	Gew.-Teile	
Isophthalsäure	40	55
Terephthalsäure	20	
2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3)	15	
Hexandiol-(1,6)	25	

Festkörper 55% in Solvesso® 150, zahlenmittleres Molekulargewicht 5.000 (GPC), Tg 20°C, OH-Zahl 17–22 mg KOH/g, Säurezahl < 3 mg KOH/g.

Polyester III Gew.-Teile

Isophthalsäure	12
Phthalsäureanhydrid	45
Adipinsäure	5,5
Ethylenglykol	8,8
Hexandiol-(1,6)	8,5
2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3)	20,2

Säurezahl < 5 mg KOH/g, Viskosität bei 23°C 4000 mPas, Festkörper 65% in Solvesso® 150: Ethylglykolacetat 8 : 2, OH-Zahl < 20 mg KOH/g.

Polyester I Gew.-Teile

Terephthalsäure	43
Isophthalsäure	22
Ethylenglykol	13
2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3)	22

Festkörper 40% in Solvesso® 200, Säurezahl < 2 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht (GPC) ca. 7.000—8.000 g/mol, OH-Zahl 20—25 mg KOH/g, Tg 70°C.

Dann werden 13,4 Teile der 60%-igen Lösung des oben beschriebenen Polyesters I, 7,2 Teile der 55%-igen Lösung des oben beschriebenen Polyesters II, 32,5 Teile Titandioxid vom Rutil-Typ, 0,5 Teile eines handelsüblichen Antioxidans, 0,2 Teile pyrogene Kieselsäure, 5,2 Teile Propylencarbonat und 5,2 Teile Ethylglykolacetat mit Hilfe einer Rührwerksmühle auf eine Hegmann-Feinheit von ca. 10 µm gemahlen. Anschließend werden unter Rühren 9,5 Teile der 65%-igen Lösung des obenbeschriebenen Polyesters III, 12,5 Teile der 40%-igen Lösung des obenbeschriebenen Polyesters IV, 1,0 Teile hydrierter Bisphenol-A-diglycidylether ($M_w < 800$ g/mol), 1,0 Teile Polyisobutylacrylat (80%-ig in Solvesso® 150), 2,7 Teile einer handelsüblichen Haftharzlösung (40%-ig in Xylol, Handelsprodukt "LTH" der Huls AG), 5,9 Teile mit Butanonoxim blockiertes trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, 75%-ig in Solventnaphtha® 100, 0,1 Teile Dibutylzinndilaurat und 3,1 Teile Methylglykol zugesetzt und solange gerührt, bis eine homogene Dispersion entsteht.

Beispiel 9

Es wurde analog Beispiel 8 ein Beschichtungsmittel 9 hergestellt, das sich von dem Beschichtungsmittel 8 nur dadurch unterscheidet, daß zusammen mit dem Wachs zusätzlich 0,46 Teile einer handelsüblichen wäßrigen Lösung des Aminsalzes der p-Toluolsulfonsäure eingesetzt wurden. Die Applikation, Aushärtung und Prüfung

des Beschichtungsmittels bzw. der resultierenden Beschichtung erfolgten analog Beispiel 8. Die erhaltene Beschichtung zeigte eine gut strukturierte Oberfläche mit Löchern (ungleichmäßig), eine Buchholzhärte von 80, eine Bleistifthärte B und einen T-Bend-Wert von T 1,5.

Beispiel 10

Es wurde ein Beschichtungsmittel 10 hergestellt, indem 17,93 Teile einer handelsüblichen 83%igen Lösung in Butylglykol eines carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesters mit einer Säurezahl von 41 mgKOH/g und einer OH-Zahl von 130 mgKOH/g (Handelsprodukt Uradil® S 3971 der Firma DSM Kunstharze GmbH) mit 1,14 Teilen Dimethylethanol neutralisiert werden. Die Lösung wird dann mit 17,8 Teilen Titandioxid vom Rutil-Typ, 0,12 Teilen amorpher Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 m²/g und 17,02 Teilen entionisiertem Wasser versetzt und auf eine Hegman-Feinheit von 10 µm vermahlen. Dann werden unter Rühren 15,72 Teile der oben beschriebenen Polyesterharzlösung (Uradil® S 3971 der Firma DSM Kunstharze GmbH), 1,0 Teile Dimethylethanolamin und 4,75 Teile eines handelsüblichen Hexamethoximethylmelaminharzes unter Rühren zugefügt und homogenisiert. Anschließend werden noch 2,49 Teile einer handelsüblichen Wachsdispersion, enthaltend 50% Xylol, ein Polyesterharz und ein Wachs (Handelsprodukt Luba-print 767 B der Firma L.B.Bader & Co.) eingearbeitet. Die erhaltene Mischung wird anschließend mit 22,03 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt.

Die Applikation und Aushärtung dieses Beschichtungsmittels 10 erfolgte analog Beispiel 8. Die erhaltene Beschichtung zeigte eine gut strukturierte Oberfläche mit Löchern (ungleichmäßig), eine Buchholzhärte von 80, eine Bleistifthärte HB und einen T-Bend-Wert von T 2,5 und einen MEK-Test-Wert > 100 DH.

Beispiel 11

Es wird analog Beispiel 10 ein Beschichtungsmittel 11 hergestellt, das sich von dem Beschichtungsmittel 10 nur dadurch unterscheidet, daß statt 2,49 Teilen der obengenannten Wachsdispersion nun 2,03 Teile einer handelsüblichen Wachsdispersion, enthaltend 50% Xylol, ein Polyesterharz und ein Wachs (Handelsprodukt Luba-print 767 G der Firma L.P.Bader & Co.) eingearbeitet werden.

Die Applikation, Härtung und Prüfung erfolgen analog zu Beispiel 10. Die resultierende Beschichtung weist

folgende technische Eigenschaften auf:

T-Bend T 2,5

Buchholzhärte 83

Bleistifthärte B

MEK-Test: > 100 Doppelhübe

gut strukturierte Oberfläche mit Löchern (ungleichmäßig).

5

Tabelle 1: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel in Teilen

	1	2	3	4	5	6	7	V1	V2
Polyester ¹⁾	17,7	18,0	17,9	17,3	16,8	16,4	15,9	15,5	18,8
Titandioxid	11,7	11,9	11,8	11,5	11,1	10,8	10,5	10,3	12,5
Kieselsäure	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Polyester ¹⁾	15,5	15,8	15,7	15,2	14,7	14,3	14,0	13,6	16,5
HMMM-Harz ²⁾	6,7	5,2	5,1	8,2	11,1	13,5	15,8	18,0	1,9
Wachsdispersion	1,6	1,2	2,1	2,0	1,9	1,5	1,5	1,4	0,3
Wasser	46,7	47,8	47,3	45,7	44,3	43,4	42,2	41,1	49,9
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Polyester : Melamin ³⁾	80:20	84:16	84:16	76:24	69:31	64,5:35,5	60:40	56,5:43,5	94:6

10

¹⁾ Uradil® S 3563 A8-80 der DSM Kunstharze GmbH, 80%ig

²⁾ Hexamethoximethylmelaminharz

³⁾ Verhältnis Polyester (fest)/Melaminharz (fest)

15

20

25

Tabelle 2:

Prüfergebnisse der Beschichtung des Beispiels 1

30

Glanzgrad (60°):	> 75 E
Helligkeit L · A · B · ¹⁾ :	> 90
Buchholzhärte:	83
Bleistifthärte:	HB
Härte nach König:	140 s
MEK-Test ²⁾ :	> 100
Waschmittelbeständigkeit ³⁾ :	befriedigend
Alkoholbeständigkeit (DIN 50 021):	gut
Salzprühtest (DIN 50 017):	9 mm Unterwanderung
Feuchtraumklima 240 h (DIN 53 168):	i. O.

35

40

¹⁾ gemessen gemäß CIE-Richtlinien

²⁾ Ein mit Methylethylketon getränkter Wattebausch wird in regelmäßigen Doppelhüben über den Film bewegt, bis der Untergrund sichtbar ist. Die Auflagekraft ist ca. 20 N.

³⁾ bestimmt nach Miele Werknorm TLK/PA 277

45

50

55

60

65

Tabelle 3:

Prüfergebnisse der Beschichtungen der Beispiele 1 bis 7 und der Vergleichsbeispiele V1 und V2

	Polyester: Melamin	T-Bend ¹⁾	MEK-Test ²⁾	Struktur
1	80 : 20	T0,5	> 100	fein, gleichmäßig, gut ausgeprägt
2	84 : 16	T 1	> 100	desgl.
3	84 : 16	T 0,5	> 100	desgl.
4	76 : 24	T 0,5	> 100	desgl.
5	69 : 31	T 0,5	> 100	desgl.
6	64,5 : 35,5	T 0,5	> 100	desgl.
7	60 : 40	T 0,5	> 100	desgl.
V1	56,5 : 43,5	T 1,5	> 100	schwach ausgeprägt
V2	94 : 6	T 3	10	desgl.

¹⁾ gemessen nach den Vorschriften der ECCA (European Coil Coating Association)²⁾ Ein mit Methylethylketon getränkter Wattebausch wird in regelmäßigen Doppelhüben über den Film bewegt, bis der Untergrund sichtbar ist. Die Auflagekraft ist ca. 20 N.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von metallischen Gegenständen im Bandlackierverfahren, bei dem ein wäßriges Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens einen carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyester, ggf. Acrylatharz und Aminoplastharz, aufgebracht und ausgehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein wäßriges Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das

A) 10 bis 60 Gew.% mindestens eines Polyesters mit einer Säurezahl von 35 bis 60 mgKOH/g und einer OH-Zahl von 40 bis 200 mgKOH/g,

B) 0 bis 50 Gew.% mindestens eines Acrylatharzes,

C) 3 bis 28 Gew.% mindestens eines Aminoplastharzes und

D) 0,1 bis 7 Gew.% mindestens eines Wachses als strukturerzeugendes Additiv

enthält, wobei alle Gew.-%-Angaben auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne den Wasseranteil bezogen sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein wäßriges Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das als Komponente A mindestens einen Polyester mit einer Säurezahl von 40 bis 50 mgKOH/g und einer OH-Zahl von 60 bis 150 mgKOH/g enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein wäßriges Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das als Komponente A Uradil® 3563 A8-80, Uradil® 3971 und/oder Uradil® 3563 G7-G3-80 enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein wäßriges Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das als Komponente D Polyethylenwachse und/oder Polypropylenwachse und/oder Polyamidwachse enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein wäßriges Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das

A) 40 bis 55 Gew.% der Komponente A,

B) 0 bis 40 Gew.% der Komponente B,

C) 10 bis 20 Gew.% der Komponente C,

D) 0,1 bis 0,5 Gew.% der Komponente D

enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Beschichtungsmittel entweder als Einschichtlackierung oder als Grundierung und/oder Decklack einer Zweischichtlackierung aufgebracht wird.

7. Beschichteter metallischer Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß er nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 erhalten wurde.

8. Verwendung der nach den Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten metallischen Gegenstände zur Herstellung von Haushaltsgeräten.

9. Verwendung von Wachs als strukturerzeugendes Additiv in wäßrigem Beschichtungsmittel für das Bandlackierverfahren.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.